

АНИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

*A. Назаров, Н. А. Мухитдинова, З. А. Азимов,
М. А. Аскаров*

В литературе имеются многочисленные работы, посвященные радикальной радиационной полимеризации аминоалкиловых эфиров α , β -ненасыщенных кислот [1, 2]. Имеются также данные по полимеризации в присутствии неорганических комплексообразователей [3]. Удалось получить полимеры некоторых аминоалкилметакрилатов в присутствии металлоорганических катализаторов с выходом 10–15% [4]. Однако до настоящего времени каталитическая полимеризация аминоалкиловых эфиров α , β -ненасыщенных кислот изучена недостаточно.

В данной работе приведены результаты по анионной полимеризации одного из представителей аминоалкиловых эфиров α , β -ненасыщенных кислот – N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМЭМА). В качестве анионного катализатора использован *n*-бутиллитий.

Экспериментальная часть

Для полимеризации применяли двукратно перегнанный над гидридом кальция ДМЭМА, физико-химические константы которого соответствовали данным [1]. Чистоту мономера контролировали тонкослойной хроматографией.

Растворители и азот очищали обычными методами и сушили бутиллитием. Последний получали в гексане взаимодействием металлического лития с *n*-бутилхлоридом.

При полимеризации использовали концентрации мономера и катализатора 0,30–1,30 и 0,01–0,07 моль/л соответственно.

Полимеризацию в среде толуола при -78° осуществляли в стеклянных ампулах с боковыми отводами, а также в ампулах, снабженных дилатометром и устройством для введения катализатора через самозатягивающуюся резиновую прокладку в атмосфере азота. Бутиллитий подавали шприцем с поршнем с тефлоновой прокладкой. При полимеризации реакционный раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки.

Реакционные ампулы заполняли на высоковакуумной установке. Всю стеклянную аппаратуру для дозировки мономера и растворителя прогревали при 250° в вакууме и несколько раз промывали азотом. Криостатом служил плоскодонный сосуд Дьюара.

После прекращения полимеризации полимер осаждали гептаном. Гидрохлорид ПДМЭМА получали пропусканием газообразного HCl через его раствор в ацетоне. Выпавший осадок отфильтровывали и несколько раз промывали ацетоном. Полученные полимеры сушили в вакууме до постоянного веса.

Вязкость полимеров измеряли в вискозиметре Уббелоде при $20 \pm 02^\circ$. В качестве растворителя для полимера использовали хлороформ, а для гидрохлорида полимера – 0,5 н. водный раствор KCl.

Результаты и их обсуждение

При добавлении катализатора реакционный раствор приобретает слабо-зеленоватую окраску, что свидетельствует об образовании активных центров полимеризации, причем эта окраска сохраняется до конца полимеризации и исчезает только после введения спирта для прекращения реакции.

Полимер представляет собой каучукоподобный полимер, хорошо растворимый в большинстве органических растворителей и нерастворимый в гептане; $[\eta]$ полимера в хлороформе $0,7$ – $1,0$ дл/г*. После хранения в течение 10–15 суток растворимость полимера ухудшается. Возможно, анионный полимер (так же как радикальный и радиационный) частично спшивается. Поэтому в дальнейшем использовали полимер в виде гидрохлорида, растворимость которого при хранении не изменяется.

* Концентрацию раствора полимера определяли по сухому остатку.

Гидрохлорид полимера — порошок белого цвета, растворимый в воде, спирте, ДМСО. С целью подавления электростатических эффектов при измерении вязкости гидрохлорида применяли растворитель, содержащий электролит KCl (рис. 1).

Как видно из рис. 1, зависимость η_{sp} от c имеет прямолинейный вид.

ДМЭМА в присутствии бутиллития в толуоле полимеризуется аналогично алкилметакрилатам [5] с относительно высокой скоростью даже при

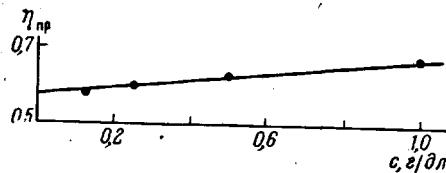


Рис. 1. Зависимость η_{sp} от концентрации гидрохлорида полимера в 0,5 н. водном растворе KCl при 20° и продолжительности полимеризации 60 мин. Здесь и на рис. 2 полимер получен в толуоле при $[ДМЭМА]=0,67$ и $[BuLi]=0,042$ моль/л и температуре -78°

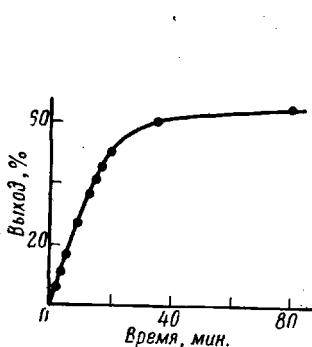


Рис. 2

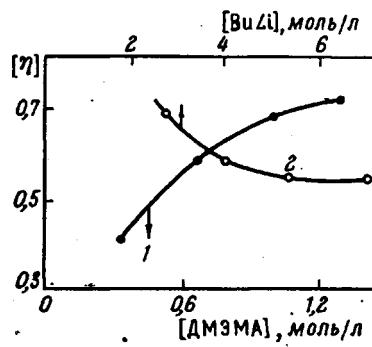


Рис. 3

Рис. 2. Кинетическая кривая полимеризации ДМЭМА бутиллитием

Рис. 3. Зависимость $[\eta]$ гидрохлорида полимера от концентрации мономера (1) и катализатора ($[BuLi] \cdot 10^2$) (2) при $[BuLi]=0,042$ (1) и $[ДМЭМА]=0,67$ моль/л (2); -78°

низкой температуре (-78°). Из рис. 2 видно, что в начальной стадии процесса реакция протекает быстро, а при глубине полимеризации 50–60% скорость уменьшается. По-видимому, из-за сильного увеличения вязкости реакционного раствора при такой глубине полимеризации затруднен дальнейший рост полимерных цепей. Кроме того, при такой глубине превращения, вероятно, увеличивается удельный вес реакции обрыва растущей цепи на карбонильной группе. Поэтому изучение влияния концентрации катализатора и мономера на вязкость полимера проводили в области глубины полимеризации 40–50% (рис. 3).

С увеличением концентрации мономера вязкость гидрохлорида полимера растет, а с увеличением концентрации катализатора понижается.

Авторы выражают благодарность Б. Л. Ерусалимскому за советы при выполнении данной работы.

Институт химии
АН УзбССР

Поступила в редакцию
8 V 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Longi, E. Pellino, F. Greco, R. Mazzochi, Chimica e industria, **46**, 156, 1964.
2. У. Н. Мусаев, А. Каримов, Р. С. Тиллаев, Х. У. Усманов, Узб. химич. ж., 1972, № 2, 47.
3. Н. Н. Логинова, Р. К. Гавурина, Высокомолек. соед., **B11**, 355, 1969.
4. G. Natta, P. Longi, E. Pellino, Makromolek. Chem., **71**, 212, 1964.
5. З. А. Азимов, А. А. Коротков, С. П. Миценгендер, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 55.